

LOUIS · PÖHLAU · LOHRENTZ

PATENTANWÄLTE  
EUROPEAN PATENT AND TRADE MARK ATTORNEYS

DIPL.-PHYS. CLAUDIUS PÖHLAU  
DR.-ING. WALTER KÖHLER  
DR. ARMIN WALCHER (CHEM.)  
DIPL.-ING. NORBERT ZINSINGER  
DIPL.-PHYS. WOLFG. SEGETH  
DIPL.-ING. F. LOHRENTZ (1971-1999)

POSTANSCHRIFT/MAILING ADDRESS:

90014 NÜRNBERG/GERMANY

POSTFACH/P.O. BOX 30 55

TELEFON: +49-911-5103 60

TELEFAX: +49-911-5113 42

E-MAIL: office@burgpatent.de

HAUSANSCHRIFT/PREMISES:

90409 NÜRNBERG/GERMANY

MERIANSTRASSE 26

10/516642

Vorab per Telefax

Europäisches Patentamt  
Erhardtstraße 27

80331 München

EXPRESS

BT15 Rec'd PCT/PTO 29 NOV 2004

T/43519WO2/AW/ts

Unser Zeichen / Our reference

01.12.04 fs

01. Juli 2004

Internat. Patentanmeldung : PCT/DE03/01741  
Offizieller Titel : Keramischer Formkörper mit photokatalytischer  
Beschichtung und Verfahren zur Herstellung des-  
selben  
Anmelder / Inhaber : Erlus Baustoffwerke AG

Auf den schriftlichen Bescheid gemäß Regel 66 PCT vom 02. April 2004:

Als Anlage werden neue Patentansprüche 1 bis 54 mit der Bitte überreicht, diese an-  
stelle der ursprünglichen Patentansprüche 1 bis 61 zu der Akte zu nehmen und dem  
weiteren Prüfungsverfahren zugrunde zu legen.

Der neue Anspruch 1 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 1, in den Merkmale der  
ursprünglichen Ansprüche 2 und 12 aufgenommen wurden. Der neue Anspruch 1 ist  
des weiteren durch die Offenbarung der ursprünglich eingereichten Anmeldung auf  
Seite 6, Absatz 4 sowie Seite 11, Absatz 3 gestützt.

Die neuen Patentansprüche 2 bis 4 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprü-  
chen 2 bis 4.

Die neuen Ansprüche 5 und 6 entsprechen den ursprünglichen Ansprüchen 6 bzw. 7, in  
denen jeweils der von dem beauftragten Prüfer beanstandete Begriff „etwa“ gestrichen  
wurde.

Die neuen Patentansprüche 7 bis 9 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprü-  
chen 8 bis 10.



Der neue Anspruch 10 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 11, in dem der beanstandete Begriff „etwa“ gestrichen wurde. Darüber hinaus wurde das von dem beauftragten Prüfer als unklar beanstandete Intervall klargestellt.

Der neue Anspruch 11 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 13, in dem das oxidkeramische Material  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gestrichen wurde.

Der neue Anspruch 12 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 14, in dem der beanstandete Begriff „etwa“ gestrichen wurde.

Die neuen Ansprüche 13 und 14 entsprechen den ursprünglichen Ansprüchen 15 bzw. 16.

Der neue Anspruch 15 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 17, in dem der beanstandete Begriff „etwa“ gestrichen wurde .

Der neue Anspruch 16 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 18.

Der neue Anspruch 17 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 19, in dem die von dem beauftragten Prüfer beanstandete Winkelangabe klargestellt wurde.

Die neuen Ansprüche 18 und 19 entsprechen den ursprünglichen Ansprüchen 20 bzw. 21.

Der neue Anspruch 20 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 22, in dem das Merkmal des ursprünglichen Anspruchs 27 aufgenommen wurde.

Die neuen Ansprüche 21 bis 24 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprüchen 23 bis 26.

Die neuen Ansprüche 25 bis 30 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprüchen 28 bis 33.



Der neue Anspruch 31 wurde in Entsprechung zum neuen Anspruch 1 überarbeitet. Darüber hinaus wurde klargestellt, daß es sich bei dem grobkeramischen Formkörper um einen Dachziegel, Ziegel, einen Klinker oder eine Fassadenwand handelt. Diese Änderung ist durch den ursprünglichen Anspruch 61 gestützt. Weiterhin ist der neue Anspruch 31 durch die Offenbarung auf Seite 6, Absatz 1 gestützt. Ferner wurde in dem Verfahrensschritt (a) das anorganische Stabilisierungsmittel spezifiziert. Diese Änderung ist bspw. durch den ursprünglichen Anspruch 41 gestützt.

Die neuen Ansprüche 32 bis 35 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprüchen 35 bis 38.

Der neue Anspruch 36 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 39, in dem der beanstandete Begriff „etwa“ gestrichen wurde. Darüber hinaus wurde das von dem beauftragten Prüfer beanstandete Intervall klargestellt.

Die neuen Ansprüche 37 bis 39 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprüchen 42 bis 44.

Der neue Anspruch 40 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 46, in dem das oxidkeramische Material  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  gestrichen wurde.

Die neuen Ansprüche 41 bis 43 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprüchen 47 bis 49.

Der neue Anspruch 44 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 50, in dem der beanstandete Begriff „etwa“ gestrichen wurde.

Der neue Anspruch 45 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 51.

Der neue Anspruch 46 entspricht dem ursprünglichen Anspruch 52, in dem das beanstandete Merkmal „etwa“ gestrichen wurde.

Die neuen Ansprüche 47 bis 54 entsprechen jeweils den ursprünglichen Ansprüchen 53 bis 60.



### Klarheit

In dem neuen Anspruch 1 bzw. neuen Anspruch 31 ist das zu verwendende photokatalytisch aktive oxidkeramische Material als auch das zu verwendende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  definiert. Darüber hinaus ist der mittlere Durchmesser der Poren oder der Kapillaren spezifiziert worden. In dem gemäß neuen Anspruch 31 beanspruchten Verfahren ist des weiteren nunmehr angegeben, daß sich die freien Flächen des Kapillargefüges bis zu einer Tiefe von 2 mm in den keramischen Formkörper erstrecken und daß das ein anorganisches Stabilisierungsmittel umfassende photokatalytisch aktive oxidkeramische Pulver jedenfalls  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{SiO}_2$  umfaßt.

Nach diesseitigem Dafürhalten wurde den Klarheitseinwendungen des beauftragten Prüfers Rechnung getragen, in dem diese eindeutigen klargestellten Merkmale in die unabhängigen Ansprüche aufgenommen wurden.

In bezug auf die unter Punkt 2.1 des Bescheids erhobenen Einwände wird höflichst darauf hingewiesen, daß es sich bei dem Anspruch 1 um einen Produktanspruch handelt und das Produkt mithin durch Angabe von strukturellen Merkmalen zu definieren ist. Wie dieses Produkt erhalten werden kann, ist in dem unabhängigen Verfahrensanspruch 31 angegeben.

Im Hinblick auf die von dem beauftragten Prüfer angeführte, aus dem Jahr 1994 stammende D6 wird höflichst darauf hingewiesen, daß die D6 ausschließlich auf die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Bariumtitanatpulver gerichtet ist. Bei der vorliegenden Erfindung wird kein Sol-Gel-Verfahren verwendet, vielmehr werden Pulver, d.h. Partikel zur Herstellung der Beschichtung eingesetzt. Eine Verallgemeinerung der Aussage der D6, die ausschließlich über Sol-Gel-Verfahren hergestellte Bariumtitanat-Beschichtungen betrifft, auf gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Beschichtungen ist nach diesseitigem Dafürhalten nicht möglich.

Der von dem beauftragten Prüfer beanstandete Begriff „etwa“ wurde durchgehend in den Ansprüchen gestrichen.



Der von dem beauftragten Prüfer beanstandete Begriff „superhydrophob“ wurde durch die Angabe des Kontakt- oder Randwinkels für Wasser eindeutig definiert.

Nach diesseitigem Dafürhalten sind die Gegenstände der neuen Ansprüche 1 bis 54 nunmehr ausreichend klar definiert. Insofern wird der beauftragte Prüfer höflichst gebeten, seine diesbezüglichen Bedenken fallenzulassen.

### **Neuheit**

Aus keiner der von dem Prüfer herangezogenen Entgegenhaltungen geht hervor, daß in der Beschichtung eines beschichteten keramischen Formkörpers als  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumoxid C verwendet wird. Insofern ist der gemäß den neuen Ansprüchen 1 bis 54 beanspruchte Gegenstand neu im Lichte der D1 bis D6.

### **Erfinderische Tätigkeit**

Es hat sich überraschend herausgestellt, daß bei Verwendung einer Zusammensetzung aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumoxid C ist, eine deutlich verbesserte photokatalytische Aktivität erhalten wird. Aluminiumoxid C ist, wie Seite 11, Absatz 3 der ursprünglich eingereichten Unterlagen zu entnehmen ist,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Das Aluminiumoxid C bzw.  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist ein Ionenleiter, der am Transport der für den elektrochemischen Prozeß notwendigen Ladungen beteiligt ist. D.h., die durch das  $\text{TiO}_2$  erzeugte photokatalytische Aktivität wird durch die gleichzeitige Verwendung von Aluminiumoxid C verbessert. D.h., die mit einer Mischung aus  $\text{TiO}_2$ , Aluminiumoxid C und  $\text{SiO}_2$  beschichteten Dachziegel, Ziegel, Klinker oder Fassadenwände weisen eine deutlich verbesserte photokatalytische Aktivität auf.

Keine der Entgegenhaltungen D1 bis D6 legt dem Fachmann nahe, Aluminiumoxid C in Kombination mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  zu verwenden. Insofern beruht der gemäß den neuen Ansprüchen 1 bis 54 beanspruchte Gegenstand nach gegenseitigem Dafürhalten im Hinblick auf die D1 bis D6 auf einer erfinderischen Tätigkeit.

### **Schlußbemerkung**



Im Hinblick auf die neuen Patentansprüche 1 bis 54 und im Hinblick auf die vorstehenden Ausführungen wird der beauftragte Prüfer höflichst gebeten, Neuheit und erfinderische Tätigkeit für die beanspruchten Gegenstände anzuerkennen. Falls nicht sämtliche Bedenken des beauftragten Prüfers ausgeräumt werden konnten, wird höflichst - vor Erlaß des Internationalen Vorläufigen Prüfungsberichts - um Erlaß eines zweiten schriftlichen Bescheids gebeten.

Der Unterzeichnete steht auch gerne für eine informelle telefonische Erörterung gemäß Regel 66.6 PCT bereit.

Dem beauftragten Prüfer wird schon jetzt für sein Entgegenkommen verbindlichst gedankt.

Dr. Armin Walcher  
Patentanwalt  
Zusammenschluß Nr. 39

Anlagen  
neue Ansprüche 1-54, 3-fach  
neue Ansprüche 1-54 mit gekennzeichneten Änderungen



5

**Patentansprüche**

1. Keramischer Formkörper, nämlich ein Dachziegel, Ziegel, Klinker oder eine Fassadenwand, aus oxidkeramischem Basismaterial mit Kapillargefüge und mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Formkörper eine poröse oxidkeramische Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung photokatalytisch aktiv ist und die photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Materialien  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  umfassen, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumoxid C ist, und eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise von  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , aufweist, wobei der mittlere Durchmesser der Poren oder der Kapillaren in einem Bereich von  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $5 \mu\text{m}$  liegt.
2. Keramischer Formkörper nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Porenöffnungen intergranular und/oder intragranular ausgebildet sind.
3. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der freie Atmungsquerschnitt des keramischen Formkörpers durch



die aufgebrachte poröse oxidkeramische Beschichtung um weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 5 %, bezogen auf den freien Atmungsquerschnitt eines nicht beschichteten keramischen Formkörpers, herabgesetzt ist.

5

4. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die poröse oxidkeramische Beschichtung bis zu einer Tiefe von 1 mm, vorzugsweise bis zu einer Tiefe von 2 mm, gemessen in vertikaler Richtung von der Oberfläche des keramischen Formkörpers, in dem keramischen Formkörper aufgebracht ist.

10

5. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von 40 m<sup>2</sup>/g bis 100 m<sup>2</sup>/g aufweist.

15

6. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Schichtdicke der Beschichtung in einem Bereich von 50 nm bis 50 µm, vorzugsweise von 100 nm bis 1 µm, liegt.

20

7. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen oxidkeramischem Basismaterial und photokatalytisch aktiver, poröser oxidkeramischer Beschichtung wenigstens eine Schicht mit Erhebungen angeordnet ist, das oxidkeramische Basismaterial Erhebungen aufweist und/oder die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung als Schicht mit Erhebungen ausgebildet

25



ist.

8. Keramischer Formkörper nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Erhebungen durch an dem oxidkeramischen Basismaterial  
fixiertes partikuläres Material gebildet sind.
9. Keramischer Formkörper nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass das partikuläre Material temperaturbeständiges gemahlenes Material  
ist, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus  
gemahlenem Gestein, Schamotte, Ton, Minerale, Keramikpulver wie SiC,  
Glas, Glasschamotte und Mischungen davon besteht.
- 15 10. Keramischer Formkörper nach Anspruch 8 oder 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Größe der Partikel und/oder der Erhebungen in einem Bereich  
von bis zu 1500 nm, vorzugsweise von 5 nm bis 700 nm, weiter  
vorzugsweise von 5 nm bis 50 nm, liegt bzw. liegen.  
20
11. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das oxidkeramische Basismaterial des Formkörpers photokatalytisch  
aktive, oxidkeramische Materialien enthält, die aus der Gruppe ausgewählt  
25 werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , und Mischungen davon besteht.
12. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das photokatalytisch aktive, oxidkeramische Material eine  
30 durchschnittliche Partikelgröße im Bereich von 5 nm bis 100 nm,



vorzugsweise von 10 nm bis 50 nm, aufweist.

13. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass das in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  wenigstens teilweise, vorzugsweise zu wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-Struktur vorliegt.
- 10 14. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
dass das in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  zu wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ ,  
15 in der Anatas-Struktur vorliegt.
15. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche ,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das  $\text{TiO}_2$  in einer Mischung aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 30  
20 bis 0 Gew.-% Rutil vorliegt.
16. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das  $\text{TiO}_2$  zu etwa 100 Gew.-% in der Anatas-Struktur vorliegt.  
25
17. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Kontaktwinkel eines 10  $\mu\text{l}$  Wassertropfens auf der porösen oxidkeramischen Beschichtung ohne hydrophobe Nachbeschichtung nach



15 Stunden Bestrahlung mit  $1 \text{ mW/cm}^2$  UV-A Schwarzlicht weniger als  $7^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $5^\circ$ , weiter bevorzugt weniger als  $4^\circ$ , beträgt.

18.      Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 17,  
5      **d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t**,  
dass der Kontaktwinkel eines  $10 \mu\text{l}$  Wassertropfens auf der porösen  
oxidkeramischen Beschichtung ohne hydrophobe Nachbeschichtung nach  
15 Stunden Bestrahlung mit  $1 \text{ mW/cm}^2$  UV-A Schwarzlicht und 30 Tagen  
Dunkelheit weniger als  $20^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $18^\circ$ , weiter  
10      bevorzugt weniger als  $14^\circ$  beträgt.
19.      Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 18,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t,  
dass der Kontaktwinkel eines  $10 \mu\text{l}$  Wassertropfens auf der porösen  
15      oxidkeramischen Beschichtung ohne hydrophobe Nachbeschichtung nach  
15 Stunden Bestrahlung mit  $1 \text{ mW/cm}^2$  und 30 Tagen Dunkelheit und  
erneuter Bestrahlung mit vorzugsweise  $1 \text{ mW/cm}^2$  UV-A Schwarzlicht für  
drei Stunden weniger als  $8^\circ$ , vorzugsweise weniger als  $7^\circ$  beträgt.
- 20      20. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t,  
dass die Beschichtung eine superhydrophobe Oberfläche aufweist, wobei  
die superhydrophobe Oberfläche einen Kontakt- oder Randwinkel von  
wenigstens  $140^\circ$  für Wasser aufweist.
- 25      21. Keramischer Formkörper nach Anspruch 20,  
d a d u r c h   g e k e n n z e i c h n e t,  
dass die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung von einer oder  
mehrerer Verbindungen mit geradkettigen oder verzweigt-kettigen  
aromatischen und/oder aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit  
30



funktionellen Gruppen, wobei die funktionellen Gruppen aus Amin, Thiol, Carboxylgruppe, Alkohol, Disulfid, Aldehyd, Sulfonat, Ester, Ether oder Mischungen davon ausgewählt sind, bereitgestellt ist.

- 5    22.    Keramischer Formkörper nach Anspruch 21,  
           dadurch gekennzeichnet,  
           dass die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung von  
           Verbindungen, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Silikonöl,  
           Aminöle, Silikonharz, z.B. Alkylpolysiloxane, Alkoxysiloxane,  
 10    Alkalisiliconate, Erdalkalisiliconate, Silan-Siloxan-Gemische, Aminosäuren  
           und Gemische davon besteht, bereitgestellt ist.
23.    Keramischer Formkörper nach Anspruch 20,  
           dadurch gekennzeichnet,  
 15    dass die superhydrophobe Oberfläche der Beschichtung unter  
           Verwendung von Ormoceren, Polysiloxan, Alkylsilan und/oder Fluorsilan,  
           vorzugsweise in Kombination mit  $\text{SiO}_2$ , bereitgestellt ist.
24.    Keramischer Formkörper nach Anspruch 20,  
 20    dadurch gekennzeichnet,  
           dass die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung einer Lösung  
           von Alkalisiliconaten in Wasser, wobei Alkali aus der Gruppe, die aus  
           Lithium, Natrium, Kalium und Gemischen davon besteht, ausgewählt wird,  
           aufgebracht ist.
- 25    25.    Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 20 bis 24,  
           dadurch gekennzeichnet,  
           dass die superhydrophobe Oberfläche einen Kontakt- oder Randwinkel  
           von wenigstens  $150^\circ$  für Wasser aufweist, vorzugsweise von wenigstens



160°, noch weiter bevorzugt von wenigstens 170°.

26. Keramischer Formkörper nach Anspruch 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Lösung von Alkalisiliconaten in Wasser ein  
Verdünnungsverhältnis von 1 : 100 bis 1 : 600 (Gew./Gew.), vorzugsweise  
ein Verdünnungsverhältnis von 1 : 250 bis 1 : 350 (Gew./Gew.) aufweist.
27. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 20 bis 26,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass die superhydrophobe Oberfläche der Beschichtung Erhebungen  
aufweist.
28. Keramischer Formkörper nach Anspruch 27,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Erhebungen der superhydrophoben Oberfläche unter  
Verwendung von partikulärem Material erzeugt sind.
29. Keramischer Formkörper nach Anspruch 20,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung einer Mischung  
aus Partikeln, beispielsweise  $\text{SiO}_2$ , und Hydrophobierungsmittel,  
beispielsweise Fluorsilan, aufgebracht ist.
30. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 29,  
25 dadurch gekennzeichnet,  
dass die aus photokatalytisch induziertem Methylenblau-Abbau  
berechnete Photoneneffizienz bei der porösen oxidkeramischen  
Beschichtung wenigstens 0,015 %, vorzugsweise wenigstens 0,02 %,   
30 weiter vorzugsweise wenigstens 0,03 %, noch weiter bevorzugt



wenigstens 0,04 % beträgt.

31. Verfahren zur Herstellung eines grobkeramischen Formkörpers, nämlich eines Dachziegels, Ziegels, Klinkers oder einer Fassadenwand, aus  
 5 oxidkeramischem Basismaterial mit Kapillargefüge und mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, wobei der Formkörper eine photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung, die die photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Materialien  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  umfaßt, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumoxid  
 10 C ist, mit einer spezifischen Oberfläche in einem Bereich von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise von  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , aufweist, wobei der mittlere Durchmesser der Poren oder der Kapillaren in einem Bereich von  $0,1 \text{ }\mu\text{m}$  bis  $5 \text{ }\mu\text{m}$  liegt,  
 und die poröse oxidkeramische Beschichtung auf der Oberfläche und in  
 15 den Porenöffnungen sowie den freien Flächen des Kapillargefüges bis zu einer Tiefe von 2 mm, gemessen in vertikaler Richtung von der Oberfläche des keramischen Formkörpers, in dem grobkeramischen Formkörper aufgebracht ist,  
 wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:  
 20 (a) Mischen von photokatalytisch aktivem, oxidkeramischem Pulver, das  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  umfaßt, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Aluminiumoxid C ist, und einer Flüssigphase unter Bereitstellung einer Suspension,  
 (b) Aufbringen der in Schritt (a) hergestellten Suspension auf das oxidkeramische Basismaterial unter Ausbildung einer Schicht,  
 25 (c) Härten der in Schritt (b) bereitgestellten Schicht unter Ausbildung einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung.
32. Verfahren nach Anspruch 31,  
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
 30 dass auf das oxidkeramische Basismaterial in einem vorgelagerten Schritt



wenigstens eine Schicht mit Erhebungen aufgebracht wird und dass die in Schritt (a) hergestellte Suspension auf das mit einer Schicht mit Erhebungen versehene oxidkeramische Basismaterial aufgebracht und nachfolgend im Schritt (c) gehärtet wird.

5

33. Verfahren nach einem der Anspruch 31 oder 32, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt (a) zusätzlich partikuläres Material zugemischt wird.

10 34. Verfahren nach Anspruch 32 oder 33, dadurch gekennzeichnet, dass Erhebungen durch Fixieren von partikulärem Material auf dem oxidkeramischen Basismaterial gebildet werden.

15 35. Verfahren nach Anspruch 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre Material temperaturbeständiges gemahlenes Material ist, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus gemahlenem Gestein, Schamotte, Ton, Minerale, Keramikpulver wie SiC,  
20 Glas, Glasschamotte und Mischungen davon besteht.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße des partikulären Materials in einem Bereich  
25 bis zu 1500 nm, vorzugsweise von 5 nm bis 700 nm, weiter vorzugsweise von 5 nm bis 50 nm, liegt.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 36, dadurch gekennzeichnet,



dass der Suspension in Schritt (a) Polysiloxan zugesetzt wird.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 37,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass in Schritt (a) als Flüssigphase Wasser oder ein wässriges oder  
Wasser enthaltendes Medium verwendet wird.
39. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 38,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass die Haftung zwischen photokatalytisch aktiver Beschichtung und  
oxidkeramischem Basismaterial verbessert wird, indem die in Schritt (c)  
hergestellte photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung  
mit Laserlicht, NIR- oder UV-Licht bestrahlt wird.
- 15 40. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 39,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in dem oxidkeramischen Basismaterial des Formkörpers  
photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien enthalten sind, die aus  
der Gruppe ausgewählt werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , und  
20 Mischungen davon besteht.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 40 ,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das in Schritt (a) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische  
25 Pulver Partikel im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 100 nm, vorzugsweise  
von etwa 10 nm bis etwa 50 nm, umfasst.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 41,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver



und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  wenigstens teilweise, vorzugsweise zu wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-Struktur vorliegt.

- 5    43. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 42,  
      dadurch gekennzeichnet,  
      dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver  
      und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  zu  
10    wenigstens 70 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ ,  
      in der Anatas-Struktur vorliegt.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 43 ,  
      dadurch gekennzeichnet,  
      dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver  
15    und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  in einer  
      Mischung aus 70 bis 100 Gew.-% Anatas und 30 bis 0 Gew.-% Rutil  
      vorliegt.
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 44,  
20    dadurch gekennzeichnet,  
      dass das in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver  
      und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  zu etwa  
      100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-  
      Struktur vorliegt.
- 25    46. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 45,  
      dadurch gekennzeichnet,  
      dass die in Schritt (b) bereitgestellte Schicht in Schritt (c) durch Trocknen  
      bei einer Temperatur von bis zu 300°C und/oder durch Brennen bei einer



Temperatur von mehr als 300°C bis 1100°C gehärtet wird.

47. Verfahren nach Anspruch 46,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die in Schritt (b) bereitgestellte Schicht vor dem Brennen in Schritt (c) durch Verflüchtigung der Flüssigphase wenigstens teilweise vorgetrocknet wird.
48. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 47,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
dass die in Schritt (c) gehärtete Beschichtung unter Bereitstellung einer hydrophoben Oberfläche hydrophobiert oder superhydrophobiert wird.
49. Verfahren nach einem der Ansprüche 31 bis 48,  
15 dadurch gekennzeichnet,  
dass im Schritt (a) zusätzlich ein Hydrophobierungsmittel zugegeben wird und die in Schritt (b) bereitgestellte Beschichtung im Schritt (c) durch Trocknen bei einer Temperatur bis zu 300°C gehärtet wird.
- 20 50. Verfahren nach Anspruch 48,  
C. dadurch gekennzeichnet,  
dass zur Hydrophobierung ein anorganisch-organisches Hybridmolekül, vorzugsweise eine Polysiloxanlösung oder eine Alkali- oder Erdalkalisiliconatlösung, verwendet wird.
- 25 51. Verfahren nach Anspruch 48,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen mit geradkettigen oder verzweigt-kettigen  
30 aromatischen und/oder aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit



funktionellen Gruppen, wobei die funktionellen Gruppen aus Amin, Thiol, Carboxylgruppe, Alkohol, Disulfid, Aldehyd, Sulfonat, Ester, Ether oder Mischungen davon ausgewählt werden, bereitgestellt wird.

- 5 52. Verfahren nach Anspruch 51,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung von  
Verbindungen, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Silikonöl,  
Aminöle, Silikonharz, z.B. Alkylpolysiloxane, Alkoxysiloxane,  
10 Alkalisiliconate, Erdalkalisiliconat, Silan-Siloxan-Gemische, Aminosäuren  
und Gemischen davon, besteht, bereitgestellt wird.
53. Verfahren nach Anspruch 48,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 dass die superhydrophobe Oberfläche unter Verwendung von Ormoceren,  
Polysiloxan, Alkylsilan und/oder Fluorsilan, vorzugsweise in Mischung mit  
SiO<sub>2</sub>, bereitgestellt wird.
54. Verfahren nach einem der Ansprüche 48 bis 53,  
20 dadurch gekennzeichnet,  
dass zur Erzeugung einer superhydrophoben Oberfläche mit Erhebungen  
bei der Hydrophobierung partikuläres Material zugesetzt wird.